



⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
15.09.93 Bulletin 93/37

⑤① Int. Cl.⁵ : **C08F 114/22, C08F 2/38,**
C09D 127/16, C08F 14/22

②① Numéro de dépôt : **90200515.6**

②② Date de dépôt : **05.03.90**

⑤④ Procédé pour la fabrication de polymères du fluorure de vinylidène.

③⑩ Priorité : **15.03.89 FR 8903497**

④③ Date de publication de la demande :
19.09.90 Bulletin 90/38

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
15.09.93 Bulletin 93/37

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑤⑥ Documents cités :
DE-A- 1 939 852
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no.
155 (C-175)(1300) 07 juillet 1983

⑦③ Titulaire : **SOLVAY (Société Anonyme)**
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 Bruxelles (BE)

⑦② Inventeur : **Bacque, Xavier**
Rue Buffon, 32
F-39500 Tavaux (FR)
Inventeur : **Lasson, Pierre**
Rue Gay-Lussac
F-39500 Tavaux (FR)

⑦④ Mandataire : **Marckx, Frieda et al**
Solvay Département de la Propriété
Industrielle 310, rue de Ransbeek
B-1120 Bruxelles (BE)

EP 0 387 938 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication de polymères du fluorure de vinylidène.

Il est connu d'utiliser les polymères du fluorure de vinylidène pour la formulation de peintures et d'enduits adhérents, résistant aux agents atmosphériques et à la corrosion et, en particulier, pour la formulation de peintures destinées au prélaquage de tôles métalliques, opération souvent désignée par le vocable anglais "coil coating". Ce type de peintures est généralement appliqué en couche très mince en des épaisseurs ne dépassant pas 20 µm environ. Pour la formulation de telles peintures à base de polymères du fluorure de vinylidène, on fait habituellement appel à des polymères du fluorure de vinylidène obtenus par polymérisation en émulsion aqueuse.

Dans le brevet français FR-A-2056636 au nom de SÜDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF-WERKE AG, on décrit un procédé pour la fabrication de polyfluorure de vinylidène en particules (primaires) fines ayant une dimension moyenne d'environ 0,2 µm convenant pour la formulation de vernis organosols destinés à la protection des métaux. Le procédé en cause consiste à polymériser le fluorure de vinylidène en milieu aqueux, en l'absence d'agent émulsionnant, à l'intervention de peroxydisulfates comme initiateurs. Ce procédé est particulièrement attractif en raison de sa simplicité et du nombre réduit d'ingrédients de polymérisation nécessaires à sa mise en oeuvre (essentiellement de l'eau, du monomère et de l'initiateur hydrosoluble). Il s'est avéré néanmoins que les polyfluorures de vinylidène obtenus suivant le procédé de l'art antérieur précité conduisent à des peintures et enduits dont la brillance est faible. Pour de nombreuses applications dans le domaine des peintures et, en particulier, des peintures pour le prélaquage de tôles métalliques, il est primordial de disposer de peintures à brillance élevée.

La présente invention a pour objet de procurer un procédé perfectionné pour la fabrication de polymères du fluorure de vinylidène utilisables pour la formulation de peintures à brillance améliorée.

A cet effet, la présente invention concerne un procédé pour la fabrication de polymères du fluorure de vinylidène par polymérisation en discontinu du fluorure de vinylidène en milieux aqueux à l'intervention de peroxydisulfates comme initiateurs et en l'absence d'agent émulsionnant, caractérisé en ce qu'on introduit un agent régulateur de chaînes dans la charge aqueuse initiale destinée à la polymérisation, ledit agent régulateur de chaînes étant choisi parmi les acétates d'alkyles dont les groupements alkyles contiennent 1 à 3 atomes de carbone.

A titre d'exemples d'acétates d'alkyles utilisables dans le procédé de l'invention, on peut mentionner les acétates de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'isopropyle. Un acétate d'alkyle tout particulièrement préféré est l'acétate d'éthyle.

Il est essentiel, dans le cadre de la présente invention, de mettre en oeuvre la totalité de l'agent régulateur de chaînes dans la charge aqueuse initiale destinée à la polymérisation.

La quantité d'agent régulateur de chaînes à mettre en oeuvre n'est pas particulièrement critique. Elle dépend, bien entendu, du poids moléculaire, et donc de la viscosité intrinsèque, que l'on souhaite conférer au polymère. En général, on utilise d'environ 0,5 à 3 % en poids d'agent régulateur par rapport au monomère mis en oeuvre. A l'intérieur de cette zone de concentrations, la quantité d'agent régulateur sera choisie avantageusement par voie expérimentale en fonction des conditions de polymérisation et du résultat visé. Une zone de concentrations généralement préférée va de 1 à 2 % d'agent régulateur par rapport au monomère mis en oeuvre. Dans cette zone de concentrations, on produit des polyfluorures de vinylidène dont les viscosités intrinsèques, mesurées dans le diméthylformamide à 25°C, sont comprises entre environ 0,12 et 0,005 g/l.

Dans le procédé selon l'invention, la polymérisation est initiée par des initiateurs du type peroxydisulfate. A titre d'exemples de pareils peroxydisulfates, on peut mentionner les peroxydisulfates des métaux alcalins tels que le sodium et le potassium et le peroxydisulfate d'ammonium. De préférence, on utilise le peroxydisulfate d'ammonium.

La quantité d'initiateur mise en oeuvre à la polymérisation peut varier dans certaines limites. Il est néanmoins conseillé d'en utiliser au moins 0,005 g/l de phase aqueuse et pas plus de 0,5 g/l de phase aqueuse. De préférence, la concentration en initiateur est comprise entre environ 0,03 et 0,2 g/l de phase aqueuse. L'initiateur peut être présent en totalité ou pour partie dans la charge aqueuse initiale. Suivant un mode de réalisation préféré de l'invention, la totalité du peroxydisulfate est introduite progressivement dans la charge en cours de polymérisation.

La température de polymérisation n'est pas critique. Néanmoins, elle se situe avantageusement dans l'intervalle de 80 à 95°C environ. Dans la zone de températures précitée, le fluorure de vinylidène se trouve au-dessus de sa température critique (30,1°C), de sorte que la pression opératoire dépend essentiellement de la température et de la quantité de monomère présente dans l'enceinte de polymérisation. Pour des raisons de productivité, la pression de polymérisation se situe avantageusement au-dessus de 20 bars et, de préférence, entre 30 et 45 bars environ. Elle est réglée et maintenue par l'introduction progressive de fluorure de vinylidène.

La quantité totale de fluorure de vinylidène introduite n'excède généralement pas 0,22 partie pour 1 partie en poids d'eau.

Un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention consiste donc à introduire la totalité de l'agent régulateur de chaînes (acétate d'alkyle) dans la charge aqueuse initiale destinée à la polymérisation et à introduire progressivement dans la charge en cours de polymérisation l'initiateur et le fluorure de vinylidène, ce dernier étant introduit en quantité suffisante pour maintenir la pression à la valeur choisie.

Par polymérisation du fluorure de vinylidène, on entend désigner dans le cadre de la présente invention l'homopolymérisation du fluorure de vinylidène, ainsi que la copolymérisation de mélanges de monomères à teneur prépondérante, et de préférence supérieure à 85 % molaires, en fluorure de vinylidène, tels que par exemple des mélanges de fluorure de vinylidène et d'autres oléfines fluorées, telles que le fluorure de vinyle, le trifluoréthylène, le chlorotrifluoréthylène, le tétrafluoréthylène et l'hexafluorpropylène. On donne néanmoins la préférence à l'homopolymérisation du fluorure de vinylidène.

Le procédé selon l'invention conduit, en fin de polymérisation, à des dispersions aqueuses de polymères du fluorure de vinylidène finement divisées dont les particules primaires, uniformément sphériques, présentent une dimension moyenne d'environ 0,1 à 0,3 μm . Les polymères du fluorure de vinylidène obtenus selon le procédé de l'invention sont isolés de manière usuelle du milieu de polymérisation et en particulier par coagulation, filtration, lavage et séchage.

En vue de leur utilisation pour la formulation de peintures, les coagulats sont broyés, pendant ou après séchage, de manière à obtenir des polymères du fluorure de vinylidène en particules dont la dimension moyenne est inférieure à 20 μm .

Les polymères du fluorure de vinylidène obtenus selon le procédé de la présente invention conviennent tout particulièrement pour la formulation de peintures brillantes.

Les formulations pour peintures à base de polyfluorure de vinylidène comprennent habituellement, outre le polyfluorure de vinylidène et des solvants organiques servant de milieu de dispersion (tels que des cétones, des phtalates et des acétates), une résine, telle qu'une résine acrylique, qui soit compatible avec le polyfluorure de vinylidène et plus soluble que le polyfluorure de vinylidène dans lesdits solvants, destinée à améliorer sa dispersion dans la peinture, ainsi que des pigments et des agents tensio-actifs.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

Les exemples 1 à 3, selon l'invention, illustrent la mise en oeuvre d'acétate d'éthyle comme agent régulateur de chaînes. L'exemple 4, de référence, illustre le procédé de l'art antérieur (sans agent régulateur de chaînes).

Les exemples 1 à 4 sont réalisés selon le mode opératoire général suivant :

Polymérisation

Dans un autoclave en acier inoxydable d'une capacité de 35 litres, on introduit successivement 25 litres d'eau désionisée, puis de l'acétate d'éthyle en des quantités précisées dans le tableau I en annexe. On ferme l'autoclave et on le rince à l'azote. On chauffe le contenu de l'autoclave à 92°C. On injecte du fluorure de vinylidène et on règle le débit de fluorure de vinylidène de manière à instaurer et maintenir une pression de 35 bars dans l'autoclave. On injecte en continu du peroxydisulfate d'ammonium en solution aqueuse à 10 g/l à raison de 77 cm^3 /heure. Après avoir injecté 5,63 kg de fluorure de vinylidène, on arrête la polymérisation par interruption de l'injection de fluorure de vinylidène et de catalyseur, puis on coupe le chauffage et on dégaze l'autoclave. Le latex (particules primaires, environ 0,2 μm) est coagulé au chlorure de sodium, filtré, lavé et séché à 60°C. On récupère 5,5 kg de polyfluorure de vinylidène. Le coagulat est broyé de manière à obtenir un polymère dont la dimension moyenne des particules est inférieure à 20 μm .

Dans le tableau I en annexe sont reprises les viscosités intrinsèques, mesurées dans le diméthylformamide à 25°C, des polyfluorures de vinylidène obtenus selon les exemples 1 à 3. La viscosité intrinsèque du polyfluorure de vinylidène obtenu selon l'exemple 4, de référence, c'est-à-dire en l'absence d'acétate d'alkyle, n'a pu être mesurée faute de solubilité dans le diméthylformamide.

Evaluation

Les polyfluorures de vinylidène obtenus selon les exemples 1 à 4 sont évalués dans une formulation pour peinture blanche dont la composition est décrite ci-dessous :

	Parties en poids
Résines : polyfluorure de vinylidène	24,9
résine acrylique	10,7
Pigment : oxyde de titane	14,3
Solvants : isophorone	35,6
phtalate de diéthyle	6,6
acétate de cellosolve	5,0
Tensio-actif anionique (*)	2,9

(*) solution à 5 % de matières actives dans le diacetonealcohol.

2. Laquage d'une plaque en aluminium

La peinture blanche formulée comme ci-dessus est appliquée sur une plaque en aluminium de 0,6 mm d'épaisseur. Pour favoriser l'adhérence du revêtement en polyfluorure de vinylidène, on applique d'abord une couche de peinture primaire à base de résine phénoxy en une épaisseur de film sec d'environ 5 µm et on durcit le revêtement phénoxy par passage de la plaque dans un four de manière à atteindre une température de 232°C en un laps de temps n'excédant pas la minute (en l'occurrence, 29 sec). La plaque est ensuite retirée du four et plongée immédiatement dans un bain d'eau froide. Après séchage de la plaque refroidie, on applique la peinture blanche au moyen d'une racle à fil de façon à obtenir une épaisseur de film sec de 20 µm et on réticule la peinture par passage de la plaque dans un four de manière à atteindre une température de 254°C en un laps de temps n'excédant pas la minute (en l'occurrence, 34 sec). La plaque est retirée du four et refroidie dans un bain d'eau avant d'être séchée.

3. Mesure de la brillance

La brillance des peintures blanches est mesurée au moyen d'un brillancemètre spéculaire, en conformité avec la norme ISO 2813-1978, l'angle d'incidence du faisceau lumineux étant égal à 60°. Le principe de cette évaluation consiste à rapporter le flux de lumière réfléchi par l'échantillon suivant un angle de 60° au flux de lumière réfléchi par un verre noir poli (indice de réfraction 1,567) auquel est attribué une brillance de 100.

Dans le tableau I en annexe sont repris également les résultats de l'évaluation de la brillance exprimée en % par rapport à la brillance d'un verre noir poli auquel est attribué une brillance de 100.

La comparaison des résultats des exemples 1 à 3, selon l'invention, avec ceux de l'exemple 4, de référence, montre l'amélioration notable de la brillance des peintures formulées avec du polyfluorure de vinylidène fabriqué à l'intervention d'acétate d'éthyle comme agent régulateur de chaînes.

Tableau I

No. de l'exemple	Quantité d'acétate d'éthyle, g	Viscosité intrinsèque, l/g	Brillance, %
1	56,3	0,11	72
2	84,5	0,08	76
3	112,6	0,06	79
4	0	-	48

Revendications

1. Procédé pour la fabrication de polymères du fluorure de vinylidène par polymérisation en discontinu du fluorure de vinylidène en milieu aqueux à l'intervention de peroxydisulfates comme initiateurs et en l'absence d'agent émulsionnant, caractérisé en ce qu'on introduit un agent régulateur de chaînes dans la charge aqueuse initiale destinée à la polymérisation, ledit agent régulateur de chaînes étant choisi parmi les acétates d'alkyles dont les groupements alkyles contiennent de 1 à 3 atomes de carbone.
2. Procédé pour la fabrication de polymères du fluorure de vinylidène suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'acétate d'alkyle est l'acétate d'éthyle.
3. Procédé pour la fabrication de polymères du fluorure de vinylidène suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'agent régulateur de chaînes est mis en oeuvre à raison de 0,5 à 3 % en poids par rapport au monomère.
4. Procédé pour la fabrication de polymères du fluorure de vinylidène suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'agent régulateur de chaînes est mis en oeuvre à raison de 1 à 2 % en poids par rapport au monomère.
5. Procédé pour la fabrication de polymères du fluorure de vinylidène suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'initiateur est choisi parmi les peroxydisulfates des métaux alcalins et d'ammonium.
6. Procédé pour la fabrication de polymères du fluorure de vinylidène suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'initiateur est le peroxydisulfate d'ammonium.
7. Procédé pour la fabrication de polymères du fluorure de vinylidène suivant les revendications 1, 5 et 6, caractérisé en ce que le catalyseur est mis en oeuvre à raison de 0,005 g à 0,5 gramme par litre de phase aqueuse.
8. Procédé pour la fabrication de polymères du fluorure de vinylidène suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'initiateur et le fluorure de vinylidène sont introduits progressivement dans la charge en cours de polymérisation.

Claims

1. Process for the manufacture of vinylidene fluoride polymers by noncontinuous polymerisation of vinylidene fluoride in an aqueous medium with the use of peroxydisulphates as initiators and in the absence of emulsifying agent, characterised in that a chain-control agent is introduced into the initial aqueous

charge intended for the polymerisation, the said chain-control agent being chosen from alkyl acetates whose alkyl groups contain from 1 to 3 carbon atoms.

2. Process for the manufacture of vinylidene fluoride polymers according to Claim 1, characterised in that the alkyl acetate is ethyl acetate.
3. Process for the manufacture of vinylidene fluoride polymers according to Claims 1 and 2, characterised in that the chain-control agent is used in a proportion of 0.5 to 3 % by weight relative to the monomer.
4. Process for the manufacture of vinylidene fluoride polymers according to Claim 3, characterised in that the chain-control agent is used in a proportion of 1 to 2 % by weight relative to the monomer.
5. Process for the manufacture of vinylidene fluoride polymers according to Claim 1, characterised in that the initiator is chosen from alkali metal and ammonium peroxydisulphates.
6. Process for the manufacture of vinylidene fluoride polymers according to Claim 5, characterised in that the initiator is ammonium peroxydisulphate.
7. Process for the manufacture of vinylidene fluoride polymers according to Claims 1, 5 and 6, characterized in that the catalyst is used in a proportion of 0.005 g to 0.5 grams per litre of aqueous phase.
8. Process for the manufacture of vinylidene fluoride polymers according to any one of Claims 1 to 7, characterised in that the initiator and the vinylidene fluoride are introduced progressively into the charge in the course of polymerisation.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Vinylidenfluoridpolymeren durch diskontinuierliche Polymerisation des Vinylidenfluorids in wässrigem Medium mittels Peroxydisulfaten als Initiatoren und in Abwesenheit eines Emulgators, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Kettenregulationsmittel in die für die Polymerisation bestimmte wässrige Ausgangscharge einführt, wobei das Kettenregulationsmittel ausgewählt ist unter den Alkylacetaten, deren Alkylgruppen 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten.
2. Verfahren zur Herstellung von Vinylidenfluoridpolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylacetat Ethylacetat ist.
3. Verfahren zur Herstellung von Vinylidenfluoridpolymeren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kettenregulationsmittel eingesetzt wird in einer Menge von 0,5 bis 3 Gew.-% bezogen auf das Monomer.
4. Verfahren zur Herstellung von Vinylidenfluoridpolymeren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kettenregulationsmittel eingesetzt wird in einer Menge von 1 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Monomer.
5. Verfahren zur Herstellung von Vinylidenfluoridpolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator ausgewählt ist unter den Alkalimetall- und Ammonium-Peroxydisulfaten.
6. Verfahren zur Herstellung von Vinylidenfluoridpolymeren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator Ammoniumperoxydisulfat ist.
7. Verfahren zur Herstellung von Vinylidenfluoridpolymeren nach den Ansprüchen 1, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eingesetzt wird in einer Menge von 0,005 g bis 0,5 g pro Liter wässriger Phase.
8. Verfahren zur Herstellung von Vinylidenfluoridpolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator und das Vinylidenfluorid fortlaufend in die sich in Polymerisation befindliche Charge eingeführt werden.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 816 397 B1

(12)

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication and mention
of the grant of the patent:

07.02.2001 Bulletin 2001/06

(51) Int Cl.7: **C08F 14/22**

(21) Application number: **97110545.7**

(22) Date of filing: **27.06.1997**

(54) **VDF polymerization process**

VDF-Polymerisationsverfahren

Procédé de polymérisation du VDF

(84) Designated Contracting States:
DE FR GB IT NL

(30) Priority: **01.07.1996 IT MI961342**

(43) Date of publication of application:
07.01.1998 Bulletin 1998/02

(73) Proprietor: **Ausimont S.p.A.**
20121 Milano (IT)

(72) Inventors:
• **Brinati, Giulio**
Milano (IT)

• **Lazzari, Paolo**
Mandello Lario, Lecco (IT)
• **Arcella, Vincenzo**
Novara (IT)

(74) Representative: **Sama, Daniele, Dr. et al**
Sama Patents,
Via G.B. Morgagni, 2
20129 Milano (IT)

(56) References cited:
EP-A- 0 648 787 **US-A- 4 864 006**
US-A- 4 990 283 **US-A- 5 473 030**

EP 0 816 397 B1

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

Description

[0001] The present invention relates to a process for preparing high purity polyvinylidenefluoride.

[0002] More particularly it relates to a process for preparing polyvinylidenefluoride (PVDF) with a reduced degree of contamination. The polyvinylidenefluoride obtained by the process of the invention shows also an high thermal stability and improved levels of white index even after thermal treatment at high temperatures, between 200°C and 250°C. Moreover the reduced contamination of PVDF obtained by the process of the invention makes it possible the use of this material in applications where a high purity is required, for instance in those approved by FDA (Federal Drug Administration). All the properties indicated above are obtained by a high productivity process.

[0003] It is known in the art to prepare PVDF, see for instance **European patent EP 626,396** in the name of the Applicant, where the temperature synthesis is comprised between 95 and 120°C with the use of a non dangerous organic peroxide, in particular di-tert-butylperoxide (DTBP) and in the presence of a chain transfer agent. The surfactants used are those known in the art and in particular Surflon S111S being ammonium salts of mixtures of perfluoroalkylic acids. Such polymer combines good mechanical properties, reduced emission of hydrofluoric acid after exposure in temperature or to chemical agents such as weak bases. However the PVDF prepared according to this patent, has unacceptable white index, and shows too high levels of contamination for the use of PVDF in the applications mentioned above.

[0004] Moreover by this process, paraffinic waxes must be added in polymerization to avoid undesired coagula of the polymer on the reactor walls. This brings to PVDF with high contamination levels which further worsens the polymers quality for the indicated applications.

[0005] In a successive patent **US 5,473,030** in the name of the Applicant, with respect to the art indicated above, it is described the use of a particular chain transfer agent (HCFC-123), not critical from the environmental impact point of view and at the same time capable of assuring superior levels of the PVDF white index, but not yet sufficient to obtain PVDF with a high degree of white index and for approved FDA applications indicated above. A further drawback is given by too high contamination levels for the above applications.

[0006] Processes for preparing PVDF with a lower synthesis temperature are known, for instance between 60°-80°C wherein it is used diisopropyl peroxydicarbonate (IPP) as polymerization initiator, the above mentioned Surflon as surfactant, paraffinic waxes and CFC R11 (trichlorofluoromethane) as chain transfer agent. Also this process does not bring to polymers with acceptable white index and the levels of the contaminants are such that the obtained PVDF cannot be utilized for the applications described above.

[0007] The need was felt to have available PVDF with superior levels of white index especially after exposure of the material to temperatures peaks or to staying during the processing step.

[0008] Tests carried out by the Applicant have revealed that the discoloration of the manufactured product after a thermal treatment depends on the intrinsic stability of the obtained material but also on the presence of contaminants on the final pellet.

[0009] It is known from **USP 4,990,283** the description of microemulsions based on perfluoropolyethers and on surfactants of the (per)fluoropolyethers class with carboxylic end groups. Their use to prepare various types of fluoro-containing polymers is described in **USP 4,864,006**. Among the fluoro-containing olefins are mentioned in particular those utilized for preparing polymers of the type FEP (TFE/HFP), PFA (TFE/PFPVE), ETFE (TFE/ethylene), perfluoro elastomers (TFE/PMVE) and fluoro-containing elastomers (VDF/HFP/TFE or VDF/PMVE/TFE).

[0010] Tests carried out by the Applicant with microemulsions exemplified in the **USP 4,864,006** in the PVDF synthesis lead to a final polymer showing unacceptable colour levels and high contamination levels (see the comparative examples hereinbelow).

[0011] An object of the present invention is therefore a VDF polymerization process, optionally modified with amounts comprised between 0.1 and 10% by moles, of one or more fluoro-containing comonomers, carried out in the presence of a microemulsion comprising a (per)fluoropolyether having neutral end groups, or microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups and/or hydrogen-containing repeating units or microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups and/or hydrogen-containing repeating units and hydrocarbons C₁-C₂₀, preferably C₁-C₁₂, of aliphatic, aromatic or mixed type, optionally containing halogens, preferably chlorine and/or bromine, said fluoropolyethers having number average molecular weight from 400 to 3000, and a surfactant based on (per)fluoro-polyethers with carboxylic end group salts, preferably sodium carboxylate, said surfactant having a number average molecular weight Mn comprised between 400-600, preferably 400-550, and having a distribution of molecular weights such that fractions having a number average molecular weight higher than 700 are not present, or are in amount less than 5% by weight. The fractions between 600 and 700 not being higher preferably than 60, more preferably 20% by weight in the surfactant.

[0012] The comonomers which can be utilized are: chlorotrifluoroethylene (CTFE), hexafluoropropene (HFP), tetrafluoroethylene (TFE), etc. See for instance **USP 4,424,194** and **4,739,024**. The preferred amounts of modifying comonomer are generally comprised between 0.5-6% by moles.

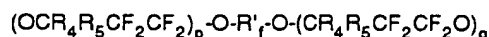
[0013] The perfluoropolyethers with neutral end groups utilized for preparing the microemulsions of the present invention comprise as repeating units sequences of one or more oxyfluoroalkylenic units such as $-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{O}-$, wherein z is an integer equal to 1, 2 or 3, $-\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ wherein R_4 and R_5 equal to or different from each other are chosen from H, Cl or perfluoroalkyl from 1 to 4 carbon atoms, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$, $-\text{CFYO}-$, wherein Y is equal to F or CF_3 . In particular the utilizable perfluoropolyethers have generally number average molecular weight comprised between 400 and 3000, more preferably between 600 and 1500.

[0014] Preferably the perfluoropolyethers comprise as repeating units sequences of the following classes:

a) $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_m(\text{CFYO})_n$, wherein the unit $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})$ and (CFYO) are perfluoroalkylenic units statistically distributed along the chain; m' and n' are integers such as to give the molecular weight indicated above, and m'/n' is comprised between 5 and 40, when n' is different from 0; Y is equal to F or CF_3 ; n' can be also 0; said units inside the fluoropolyoxyalkylenic chain can optionally be bound among each other by a bond $-\text{O}-\text{R}'_f-\text{O}-$, wherein R'_f has the meaning defined in c);

b) $(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p(\text{CFYO})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_t$, wherein p' and q' are integers such that p'/q' ranges between 5 and 0.3, preferably 2.7-0.5, and such that the molecular weight is the one indicated above; t' being an integer with the meaning of m' , $\text{Y} = \text{F}$ or CF_3 ; t' can be 0 and $q'/q'+p'+t'$ lower than or equal to 1/10 and the t'/p' ratio is from 0.2 to 6;

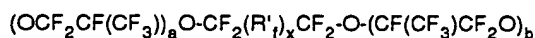
c) $\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ wherein R_4 and R_5 are equal to or different from each other and chosen from H, Cl or perfluoroalkyl, for instance having 1-4 carbon atoms, the molecular weight being that indicated above, said units inside the fluoropolyoxyalkylenic chain being bound each other as follows:



wherein R'_f is a fluoroalkylenic group, for instance from 1 to 4 carbon atoms, p and q are integers from 0 to 200, and $p+q$ is at least 1 and such that the molecular weight is that indicated above,

d) $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$

said units being linked each other inside the fluoropolyoxyalkylenic chain as follows:



wherein R'_f has the meaning indicated above, x is 0 or 1, a and b are integers and $a+b$ is at least 1 and such that the molecular weight is that indicated above,

e) $(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_a(\text{CFYO})_b$,

wherein a' and b' are integers such that the molecular weight is inside the indicated range, a'/b' ranges between 5 and 0.3, preferably between 2.7-0.5, Y has the meaning indicated above.

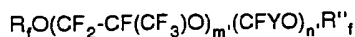
[0015] The fluoropolyethers indicated are obtainable with the processes well known in the art, for instance USP 3,665,041, 2,242,218, 3,715,378, and the European patent EP 0239123. The functionalized fluoropolyethers with carboxylic end group salts of the invention (see below), are obtained for instance according to EP patent 0148,482, USP 3,810,874.

[0016] The neutral end groups of the perfluoropolyethers indicated above are: perfluoroalkyls from 1 to 3 carbon atoms, $\text{ClCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$, $\text{CF}_3\text{CFCICF}_2-$, $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$, ClCF_2- .

[0017] The microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups and/or hydrogen-containing repeating units are described in the patent application EP 625,526, herein incorporated by reference; the microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups and/or hydrogen-containing repeating units and hydrocarbons C_1-C_{20} , preferably C_1-C_{12} , of aliphatic, aromatic or mixed type, optionally containing halogens, preferably chlorine and/or bromine are described in the patent application EP 95117052.1, herein incorporated by reference. The fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups can have a structure similar to the ones indicated for perfluoropolyethers having however at least an end group of the type $-\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CFH}-\text{CF}_3$.

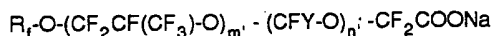
[0018] The perfluoropolyether surfactants as defined above have the same repeating units indicated for the perfluoropolyethers having neutral end groups, but at least a carboxylic end group salt. In this case the number average molecular weight of the surfactant and the distribution of the molecular weights in the surfactant must be in the above indicated ranges.

[0019] The preferred perfluoropolyethers according to the present invention have the following general formula:



having a random distribution of the perfluoroalkylenic units, wherein R_f and R'_f equal to or different from each other are neutral end groups as defined above; m' and n' are integers such as to meet the above requirements of average molecular weight, Y has the meaning indicated above.

[0020] The preferred surfactant based on perfluoropolyether has the following formula:



wherein R_f , m' , n' and Y have the meaning indicated above.

[0021] For preparing the microemulsions see the patents USP 4,990,283, EP 625,526, EP 95117052.1, herein incorporated by reference.

[0022] By the microemulsion term, a system is meant in which perfluoropolyether is solubilized in a solution of surfactant to give a liquid and stable monophasic solution during the time without supplying dispersion energy; the preparation of the microemulsion takes place indeed by mere mixing of the components.

[0023] The temperature of the PVDF synthesis is comprised between 30°-130°C, preferably 60°-120°C, the pressure is comprised between 30 and 100 bar.

[0024] The initiators which are employed in polymerization are those well known in the PVDF polymerization, for instance the organic peroxides, such as for instance di-tert-butylperoxide (DTBP) and isopropylperoxydicarbonate (IPP).

[0025] The chain transfer agents which are employed are those well known in the patent literature for the PVDF polymerization, for instance it can be mentioned: isopropanol, acetone, ethyl acetate, trichlorofluoromethane (CFC₃, 1,1,1-trifluoro-2,2-dichloroethane (HCFC-123).

[0026] As well known, a mineral oil or a paraffin, liquid at the polymerization temperature, is usually added in the polymerization in emulsion of the PVDF, in order to inhibit the coagulation of the polymer and hinder the adhesion to the reactor walls. It has been unexpectedly found by the Applicant that the use of the microemulsion in the polymerization system according to the present invention is obtained with a superior stability of the latex, wherefore the use of said mineral oils or paraffins (waxes) is not required.

[0027] Tests carried out by the Applicant have shown, by extraction measurements, that the surfactants generally used in the PVDF synthesis and described in the patent literature, such as for instance ammonium perfluorooctanoate or Surflon S111S (produced by Asahi Glass) are not completely removed after the coagulum step, washings and drying and amounts comprised between 150-600 ppm are still present on the final powder.

[0028] With the utilization of the microemulsions of the present invention, besides notably increasing the synthesis productivity in terms of higher polymerization rate, it is possible to do without the classic surfactants known in the PVDF patent literature and of the paraffinic waxes mentioned in the art on the PVDF polymerization in emulsion, and the sheets obtained by the pellets of the invention show an unexpected acceptable and improved white index. The surfactant amount on the powders is determined by extraction with solvents from the powder and successive gaschromatography of the extracted product (see the examples).

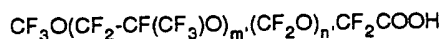
[0029] The following examples are given for illustrative purposes and are not limitative of the present invention.

EXAMPLE 1

Preparation of the microemulsion (microemulsion A)

[0030] In a glass reactor equipped with stirrer, under mild stirring, 4.83 g of NaOH are dissolved in 32.83 g of demineralized water. The obtained solution is added with:

1°) 52.35 g of acid having number average molecular weight 434 and the formula:



free from fractions having molecular weight higher than 700 and containing 9% by weight of fractions having molecular weight comprised between 600 and 700.

2°) 10 g of Galden^(R) having the formula:

TABLE 3

	Example 1	Example 2 (comp)	Example 3 (comp)
MFI at 5 kg (g/10 min)	2	2	3
T _g (°C)	166	167	166
sheet molded from pellet 200°C x 2 min WHITE INDEX	75	65	36
post-treated sheet 250°C x 2 ore WHITE INDEX	45	38	28

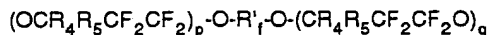
Claims

1. Process for the polymerization of Vinylidenfluoride (VDF), optionally modified with amounts comprised between 0.1 and 10% by moles of one or more fluoro-containing comonomers, carried out in the presence of a microemulsion comprising a (per)fluoropolyether having neutral end groups, or microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups and/or hydrogen-containing repeating units, or microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups and/or hydrogen-containing repeating units and hydrocarbons C₁-C₂₀, of aliphatic, aromatic or mixed type, optionally containing halogens, said fluoropolyethers having number average molecular weight from 400 to 3000, and a surfactant based on perfluoropolyethers with carboxylic end group salts, said surfactant having a number molecular weight Mn comprised between 400-600 and having a distribution of molecular weight such that fractions having a number average molecular weight higher than 700 are not present or are present in amount less than 5% by weight.
2. Process according to claim 1, wherein the surfactant based on perfluoropolyethers is a sodium salt.
3. Process according to claims 1-2, wherein a microemulsion comprising a perfluoropolyether with neutral end groups is utilized.
4. Process according to claims 1-3, wherein chlorotrifluoroethylene (CTFE), hexafluoropropene (HFP), tetrafluoroethylene (TFE) are utilized as comonomers.
5. Process according to claim 4, wherein the amount of modifying comonomer is comprised between 0.5-6% by moles.
6. Process according to claims 1-5, wherein the perfluoropolyethers with neutral end groups, optionally the end groups containing an hydrogen atom, utilized for preparing the microemulsions, comprise as repeating units sequences of one or more oxyfluoroalkylenic units such as -CF₂(CF₂)_zO-, wherein z is an integer equal to 1, 2 or 3, -CR₄R₅CF₂CF₂O- wherein R₄ and R₅ equal to or different from each other are chosen from H, Cl or perfluoroalkyl from 1 to 4 carbon atoms, -CF₂CF(CF₃)O-, -CFYO-, wherein Y is equal to F or CF₃.
7. Process according to claim 1, wherein the surfactant has number average molecular weight Mn comprised between 400 and 550.
8. Process according to claim 6, wherein the perfluoropolyethers comprise as repeating units sequences of the classes:
 - a) (C₃F₆O)_m-(CFYO)_n, wherein the unit (C₃F₆O) and (CFYO) are perfluorooxyalkylenic units statistically distributed along the chain; m' and n' are integers such as to give the molecular weight indicated above, and m'/n' is comprised between 5 and 40, when n' is different from 0; Y is equal to F or CF₃; n' can be also 0; said units inside the fluoropolyoxyalkylenic chain can optionally be bound among each other by a bond -O-R'_i-O-, wherein R'_i has the meaning defined in c);



wherein p' and q' are integers such that p'/q' ranges between 5 and 0.3, preferably 2.7-0.5, and such that the molecular weight is the one indicated above; t' being an integer with the meaning of m', Y = F or CF₃; t' can be 0 and q'/q'+p'+t' lower than or equal to 1/10 and the t'/p' ratio is from 0.2 to 6;

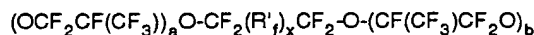
c) CR₄R₅CF₂CF₂O wherein R₄ and R₅ are equal to or different from each other and chosen from H, Cl or perfluoroalkyl, for instance having 1-4 C atoms, the molecular weight being that indicated above, said units inside the fluoropolyoxyalkylenic chain being bound each other as follows:



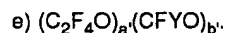
wherein R'_t is a fluoroalkylenic group, for instance from 1 to 4 C, p and q are integers from 0 to 200, and p+q is at least 1 and such that the molecular weight is that indicated above,



said units being linked each other inside the fluoropolyoxyalkylenic chain as follows:



wherein R'_t has the meaning indicated above, x is 0 or 1, a and b are integers and a+b is at least 1 and such that the molecular weight is that indicated above,

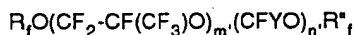


wherein a' and b' are integers such that the molecular weight is inside the indicated range, a'/b' ranges between 5 and 0.3, preferably between 2.7-0.5, Y has the meaning indicated above.

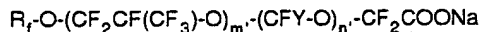
9. Process according to claims 1-8, wherein the neutral end groups of the perfluoropolyethers are perfluoroalkyls from 1 to 3 carbon atoms, ClCF₂CF(CF₃)-, CF₃CFClCF₂-, ClCF₂CF₂-, ClCF₂-, in the case of microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups, these are of the -CF₂H, -CF₂CF₂H, -CFH-CF₃ type.

10. Process according to claims 1-9, wherein the perfluoropolyether surfactants have the same repeating units indicated for perfluoropolyethers.

11. Process according to claims 1-10, wherein the perfluoropolyethers have the following general formula:



having a random distribution of the perfluoroalkylenic units, wherein R_f and R''_f equal to or different from each other are neutral end groups as defined above, m' and n' are integers such as to meet the above requirements of molecular weight, Y has the meaning indicated above; the surfactant based on perfluoropolyether has the following formula:



wherein R_f, m', n' and Y have the above meaning indicated.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisierung von Vinylidenfluorid (VDF), gegebenenfalls modifiziert mit einem oder mehreren fluorhaltigen Comonomeren in Mengen zwischen 0,1 und 10 Mol-%, durchgeführt in Anwesenheit einer Mikroemulsion, die (Per)fluoropolyether mit neutralen Endgruppen enthält, oder Mikroemulsionen von Fluorpolyoxyalkylenen mit wasserstoffhaltigen Endgruppen und/oder wasserstoffhaltigen sich wiederholenden Einheiten, oder Mikroemulsionen von Fluorpolyoxyalkylenen mit wasserstoffhaltigen Endgruppen und/oder wasserstoffhaltigen sich wiederholenden Einheiten und C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffen vom aliphatischen, aromatischen oder gemischten Typ, die gegebenenfalls Halogene enthalten, wobei die Fluoropolyether zahlenmittleres Molekulargewicht von 400

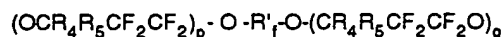
bis 3000 besitzen, und einer oberflächenaktiven Verbindung auf Basis von Perfluoropolyethern mit Carbonsäure-
endgruppensalzen, wobei die oberflächenaktive Verbindung ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n zwischen
400 und 600 und eine solche Molekulargewichtsverteilung aufweist, daß die Fraktionen mit einem zahlenmittleren
Molekulargewicht über 700 nicht anwesend sind oder in Mengen von weniger als 5 Gew.-% anwesend sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die oberflächenaktive Verbindung auf Basis von Perfluoropolyethern ein Natrium-
umsalz ist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1-2, wobei eine Mikroemulsion, die einen Perfluoropolyether mit neutralen End-
gruppen enthält, verwendet wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1-3, wobei Chlortrifluorethylen (CTFE), Hexafluorpropen (HFP), Tetrafluorethylen
(TFE) als Comonomere verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Menge an modifizierenden Comonomeren zwischen 0,5 und 6 Mol-% liegt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1-5, wobei die Perfluoropolyether mit neutralen Endgruppen, wobei gegebenenfalls
die Endgruppen ein Wasserstoffatom enthalten, die zur Herstellung der Mikroemulsionen verwendet werden, als
sich wiederholende Einheiten Sequenzen von einer oder mehreren oxyfluoralkylenischen Einheiten wie z.B. $-\text{CF}_2$
 $(\text{CF}_2)_z\text{O}-$, wobei z eine ganze Zahl gleich 1, 2 oder 3 ist, $-\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$, wobei R_4 und R_5 gleich oder vonein-
ander verschieden sind und ausgewählt sind aus H, Cl oder Perfluoralkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $-\text{CF}_2\text{CF}$
 $(\text{CF}_3)\text{O}-$, $-\text{CFYO}-$, wobei Y gleich F oder CF_3 ist, enthalten.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die oberflächenaktive Verbindung ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n
zwischen 400 und 550 besitzt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Perfluoropolyether als sich wiederholende Einheiten Sequenzen der folgen-
den Klassen enthalten:

a) $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_m(\text{CFYO})_n$, wobei die Einheit $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})$ und (CFYO) perfluoroxoalkylenische Einheiten sind, die
statistisch entlang der Kette verteilt sind; m' und n' ganze Zahlen sind, so daß sich das oben angegebene
Molekulargewicht ergibt, und m'/n' zwischen 5 und 40 liegt, wenn n' von 0 verschieden ist; Y ist gleich F oder
 CF_3 ; n' kann auch 0 sein; die Einheiten innerhalb der fluorpolyoxyalkylenischen Kette können gegebenenfalls
miteinander durch eine Bindung $-\text{O}-\text{R}'_f-\text{O}-$ verbunden sein, wobei R'_f die in c) definierte Bedeutung besitzt;

b) $(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{p'}(\text{CFYO})_q-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{t'}$, worin p' und q' ganze Zahlen sind, derart, daß p'/q' im Bereich von 5 und 0,3,
vorzugsweise 2,7 und 0,5 liegt, und so, daß das Molekulargewicht das oben angegebene ist; t' eine ganze
Zahl mit der Bedeutung von m' ist, $Y = \text{F}$ oder CF_3 ; t' 0 sein kann und $q'/q'+p'+t'$ kleiner als oder gleich 1/10
ist und das Verhältnis t'/p' von 0,2 bis 6 liegt;

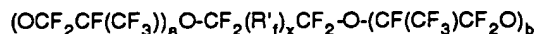
c) $\text{CF}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$, wobei R_4 und R_5 gleich oder voneinander verschieden sind und ausgewählt sind aus H,
Cl oder Perfluoralkyl, zum Beispiel mit 1-4 C-Atomen, wobei das Molekulargewicht das oben angegebene ist,
und die Einheiten innerhalb der fluorpolyoxyalkylenischen Kette wie folgt aneinandergebunden sind:



worin R'_f eine fluoralkylenische Gruppe, zum Beispiel mit 1 bis 4 C, p und q ganze Zahlen von 0 bis 200 und
 $p+q$ wenigstens 1 ist und so, daß das Molekulargewicht das oben angegebene ist;

d) $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$

wobei die Einheiten innerhalb der fluorpolyoxyalkylenischen Kette wie folgt miteinander gebunden sind:

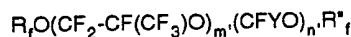


worin R'_f die oben angegebene Bedeutung besitzt, x 0 oder 1 ist, a und b ganze Zahlen sind und $a+b$ wenigstens
1 ist und so, daß das Molekulargewicht das oben angegebene ist;

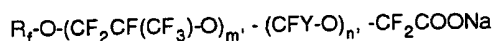
e) $(C_2F_4O)_a(CFYO)_b$

worin a' und b' ganze Zahlen sind, so daß das Molekulargewicht innerhalb des angegebenen Bereichs ist, a'/b' zwischen 5 und 0,3, vorzugsweise zwischen 2,7 und 0,5 liegt, Y die oben angegebene Bedeutung besitzt.

- 5 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1-8, wobei die neutralen Endgruppen der Perfluoropolyether Perfluoralkyle mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, $ClCF_2CF(CF_3)-$, $CF_3CFCICF_2-$, $ClCF_2CF_2-$, $ClCF_2-$, im Fall von Mikroemulsionen von Fluoropolyoxyalkylenen mit wasserstoffhaltigen Endgruppen, diese vom Typ $-CF_2H$, $-CF_2CF_2H$, $-CFH-CF_3$ sind.
- 10 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1-9, wobei die oberflächenaktiven Perfluoropolyether dieselben sich wiederholenden Einheiten wie für Perfluoropolyether angegeben enthalten.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1-10, wobei die Perfluoropolyether die folgende allgemeine Formel besitzen:



mit einer statistischen Verteilung der perfluoropolyoxyalkylenischen Einheiten, wobei R_f und R_f^* gleich oder verschieden voneinander neutrale Endgruppen wie oben definiert sind, m' und n' ganze Zahlen sind, so daß die oben angegebenen Erfordernisse des Molekulargewichts erfüllt sind, Y die oben angegebene Bedeutung besitzt; die oberflächenaktive Verbindung auf Basis von Perfluoropolyether die folgende Formel besitzt:



worin R_f , m', n' und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Revendications

- 30 1. Procédé de polymérisation de fluorure de vinylidène (VDF), éventuellement modifié par des quantités comprises entre 0,1 et 10 % en moles d'un ou plusieurs comonomères fluorés, mis en oeuvre en présence d'une micro-émulsion comprenant un (per)fluoropolyéther ayant des groupes terminaux neutres, ou de micro-émulsions de fluoropolyoxyalkylènes ayant des groupes terminaux hydrogénés et/ou des motifs répétitifs hydrogénés, ou de micro-émulsions de fluoropolyoxyalkylènes ayant des groupes terminaux hydrogénés et/ou des motifs répétitifs hydrogénés et des hydrocarbures en C_1 à C_{20} de type aliphatique, aromatique ou mixte, contenant éventuellement des halogènes, lesdits fluoropolyéthers ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 3000, et d'un tensioactif à base de perfluoropolyéthers avec des sels d'un groupe terminal carboxylique, ledit tensioactif ayant une masse moléculaire moyenne en nombre M_n comprise entre 400 et 600 et ayant une distribution des masses moléculaires telle que des fractions ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 700 ne soient pas présentes ou soient présentes en une quantité inférieure à 5 % en poids.
- 40 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le tensioactif à base de perfluoropolyéthers est un sel de sodium.
3. Procédé selon les revendications 1-2, dans lequel on utilise une micro-émulsion comprenant un perfluoropolyéther ayant des groupes terminaux neutres.
- 45 4. Procédé de polymérisation du VDF selon les revendications 1-3, dans lequel on utilise en tant que comonomères du chlorotrifluoréthylène (CTFE), de l'hexafluoropropène (HFP), du tétrafluoréthylène (TFE).
- 50 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la quantité du comonomère modifiant est comprise entre 0,5 et 6 % en moles.
6. Procédé selon les revendications 1-5, dans lequel les perfluoropolyéthers ayant des groupes terminaux neutres, les groupes terminaux contenant éventuellement un atome d'hydrogène, utilisés pour préparer les micro-émulsions, comprennent en tant que motifs répétitifs des séquences d'un ou plusieurs motifs oxyfluoralkyléniques tels que $-CF_2(CF_2)_zO-$, où z est un entier égal à 1, 2 ou 3, $-CR_4R_5CF_2CF_2O-$, où R_4 et R_5 , qui sont identiques l'un à l'autre ou différents l'un de l'autre, sont choisis parmi H, Cl ou les groupes perfluoralkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, $-CF_2CF(CF_3)O-$, $-CFYO-$ où Y est F ou CF_3 .
- 55

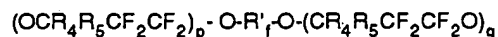
7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le tensioactif a une masse moléculaire moyenne en nombre M_n comprise entre 400 et 550.

8. Procédé selon la revendication 6, dans lequel les perfluoropolyéthers comprennent en tant que motifs répétitifs des séquences appartenant aux classes suivantes :

a) $(C_3F_6O)_m(CFYO)_n$, où les motifs (C_3F_6O) et $(CFYO)$ sont des motifs perfluoroxyalkyléniques statistiquement distribués le long de la chaîne ; m' et n' sont des entiers conduisant à la masse moléculaire indiquée ci-dessus, et m'/n' est compris entre 5 et 40, quand n' est différent de 0 ; Y est F ou CF_3 ; n' peut aussi être égal à 0 ; lesdits motifs à l'intérieur de la chaîne fluoropolyoxyalkylénique peuvent être éventuellement liés l'un à l'autre par une liaison $-O-R'_1-O-$, où R'_1 a les significations données en c) ;

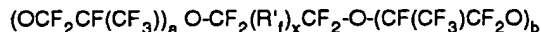
b) $(C_2F_4O)_p(CFYO)_q(C_3F_6O)_t$, où p' et q' sont des entiers tels que p'/q' soit compris entre 5 et 0,3, de préférence entre 2,7 et 0,5, et tels que la masse moléculaire soit celle qui est indiquée ci-dessus ; t' étant un entier ayant la signification de m' , $Y = F$ ou CF_3 ; t' peut être égal à 0, et $q'/q'+p'+t'$ est inférieur ou égal à 1/10, et le rapport t'/p' vaut de 0,2 à 6 ;

c) $CR_4R_5CF_2CF_2O$ où R_4 et R_5 sont identiques l'un à l'autre ou différents l'un de l'autre, et sont choisis parmi H, Cl ou les groupes perfluoroalkyle, ayant par exemple de 1 à 4 atomes de carbone, la masse moléculaire étant celle qui est indiquée ci-dessus, lesdits motifs à l'intérieur de la chaîne fluoropolyoxyalkylénique étant liés l'un à l'autre comme suit :



où R'_1 est un groupe fluoralkylénique, ayant par exemple de 1 à 4 atomes de carbone, p et q sont des entiers de 0 à 200, et $p+q$ vaut au moins 1, et est tel que la masse moléculaire soit celle qui est indiquée ci-dessus, d) $CF(CF_3)CF_2O$

lesdits motifs étant liés l'un à l'autre à l'intérieur de la chaîne fluoropolyoxyalkylénique comme suit :



où R'_1 a les significations données ci-dessus, x vaut 0 ou 1, a et b sont des entiers, et $a+b$ vaut au moins 1, et est tel que la masse moléculaire soit celle qui est indiquée ci-dessus,

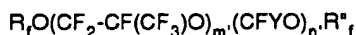
e) $(C_2F_4O)_a(CFYO)_b$,

où a' et b' sont des entiers tels que la masse moléculaire soit comprise dans l'intervalle indiqué, a'/b' est compris entre 5 et 0,3, de préférence entre 2,7 et 0,5, Y a les significations données ci-dessus.

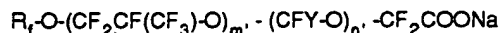
9. Procédé selon les revendications 1-8, dans lequel les groupes terminaux neutres des perfluoropolyéthers sont des groupes perfluoroalkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, $ClCF_2CF(CF_3)-$, $CF_3CFCICF_2-$, $ClCF_2CF_2-$, $ClCF_2-$, et, dans le cas de micro-émulsions de fluoropolyoxyalkylènes ayant des groupes terminaux hydrogénés, ces derniers sont du type $-CF_2H$, $-CF_2CF_2H$, $-CFH-CF_3$.

10. Procédé selon les revendications 1-9, dans lequel les tensioactifs de type perfluoropolyéther ont les mêmes motifs répétitifs que ceux qui sont indiqués pour les perfluoropolyéthers.

11. Procédé selon les revendications 1-10, dans lequel les perfluoropolyéthers ont la formule générale suivante :



avec une distribution statistique des motifs perfluoroxy-alkyléniques, où R_f et R''_f sont identiques l'un à l'autre ou différents l'un de l'autre et sont des groupes terminaux neutres tels que définis ci-dessus, m' et n' sont des entiers permettant de satisfaire aux exigences ci-dessus de masse moléculaire, Y a les significations données ci-dessus ; le tensioactif à base d'un perfluoropolyéther a la formule suivante :



dans laquelle R_t , m' , n' et Y ont les significations indiquées ci-dessus.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55